

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set



Generate Collection

Print

L4: Entry 1 of 1

File: JPAB

Dec 18, 2002

PUB-NO: [JP02002363617A](#)

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002363617 A

TITLE: MOLYBDENUM SHEET AND ITS MANUFACTURING METHOD

PUBN-DATE: December 18, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUMIKURA, TAKANORI

TAKITA, TOMOHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ALLIED MATERIAL CORP

APPL-NO: JP2001177958

APPL-DATE: June 13, 2001

INT-CL (IPC): [B22 F 7/06](#); [B22 F 9/22](#); [C22 C 1/05](#)

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a molybdenum sheet in which high-temperature drooping resistance at the evaluation of high-temperature characteristics can be maintained at a value equal to that of the conventional one and also cracks occurring at bending and folding at room temperature can be removed.

SOLUTION: The molybdenum sheet contains lanthanum oxide having excellent high temperature characteristics, and also the bending and folding of the molybdenum sheet can be facilitated by controlling the structure of the surface of the sheet after recrystallization. This sheet can be manufactured by: preparing powder obtained by adding La component in the form of a lanthanum nitrate solution to Mo and applying reduction treatment in a hydrogen air flow; preparing another powder obtained by dry-blending Mo powder with the above powder; bringing the resultant two kinds of powder 1 and 2 which are identical in composition and different in powder preparation into contact with each other as in the figure; pressing the above; and sintering the resultant green compact to form the structure of the surface of the resultant sintered compact into microcrystalline grains of 1 to 200 μm .

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)[First Hit](#)

Generate Collection

L8: Entry 3 of 5

File: DWPI

Dec 18, 2002

DERWENT-ACC-NO: 2003-224848

DERWENT-WEEK: 200322

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Molybdenum plate material for bottom boards for baking processing, is formed by bending process or folded-back and contains lanthanum oxide, with excellent high temperature property

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

TOKYO TUNGSTEN KK

TOLT

PRIORITY-DATA: 2001JP-0177958 (June 13, 2001)

Search Selected

Search ALL

Clear

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|--|-------------------|----------|-------|------------|
| <input type="checkbox"/> JP 2002363617 A | December 18, 2002 | | 004 | B22F007/06 |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DATE | APPL-NO | DESCRIPTOR |
|---------------|---------------|----------------|------------|
| JP2002363617A | June 13, 2001 | 2001JP-0177958 | |

INT-CL (IPC): B22 F 7/06; B22 F 9/22; C22 C 1/05

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002363617A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A molybdenum plate material is formed by bending process or folded-back easily and contains lanthanum oxide. The material has excellent high temperature property by controlling structure on the surface of the plate material after crystallization.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for manufacture of the molybdenum plate material. A lanthanum component as lanthanum nitrate solution, is added to molybdenum powder, dried and reduction of the powder is performed in hydrogen air current. The dry-mixed powder (1,2) of molybdenum and lanthanum component, is made into a sintered compact with fine crystal grain having diameter of 1-200 μ m.

USE - For bottom boards for baking processing, such as high temperature furnace materials, high temperature structural material and components materials, especially a heat emitting material and a reflecting plate, ceramics and metal injection mold product.

ADVANTAGE - Generation of crack at the time of bending process or folded-back process is reduced. The plate material of complicated shape is produced and has workability, high temperature property, bending process property.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows sectional drawing of powder packing method.

powder 1,2

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

TITLE-TERMS: MOLYBDENUM PLATE MATERIAL BOTTOM BOARD BAKE PROCESS FORMING BEND
PROCESS FOLD BACK CONTAIN LANTHANUM OXIDE HIGH TEMPERATURE PROPERTIES

DERWENT-CLASS: M22 P53

CPI-CODES: M22-H03F1;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2003-057934

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2003-179271

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-363617

(P2002-363617A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | ターマコード* (参考) |
|---------------------------|------|---------|--------------|
| B 2 2 F | 7/06 | B 2 2 F | A 4 K 0 1 7 |
| | 9/22 | | H 4 K 0 1 8 |
| C 2 2 C | 1/05 | C 2 2 C | E |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-177958(P2001-177958)

(22) 出願日 平成13年6月13日 (2001. 6. 13)

(71) 出願人 000220103

株式会社アライドマテリアル

東京都台東区北上野二丁目23番5号

(72) 発明者 角倉 孝典

富山県富山市岩瀬古志町2番地 株式会社

アライドマテリアル富山製作所内

(72) 発明者 瀧田 朋広

富山県富山市岩瀬古志町2番地 株式会社

アライドマテリアル富山製作所内

(74) 代理人 100071272

弁理士 後藤 洋介 (外1名)

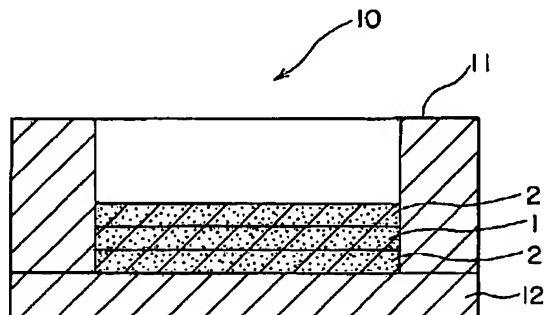
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モリブデン板材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高温特性評価における高温耐垂下性は、従来と同程度を維持し、且つ室温での曲げ加工や折り返し加工時に発生する割れを無くしたモリブデン板材を提供すること。

【解決手段】 再結晶後の板材表面の組織を制御することによって、曲げ加工および折り返し加工を容易に行うことができ、且つ高温特性に優れたランタン酸化物を含んでいるモリブデン板材。この板材は、MoにLa成分を硝酸ランタン溶液として添加し、水素気流中にて還元処理を施した粉末およびその粉末にMo粉末を乾式混合することによって得られる組成は同じであるが粉末調製の異なる2種類の粉末1, 2を接粉させて、プレスし、焼結することで、結体表面を結晶粒径1~200 μ m以下の微細結晶粒にすることによって製造されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 再結晶後の板材表面の組織を制御することによって、曲げ加工および折り返し加工を容易に行うことができ、且つ高温特性に優れたランタン酸化物を含んだモリブデン板材。

【請求項2】 請求項1に記載されたモリブデン板材において、モリブデン中に含まれるランタン酸化物量は0.1～1重量%以下であることを特徴とするモリブデン板材。

【請求項3】 請求項1に記載されたモリブデン板材において、再結晶させた板材表面の結晶粒のアスペクト比が5以下であることを特徴とするモリブデン板材。

【請求項4】 焼結体の表面の組織を内部より微細結晶粒にすることによって、曲げ加工および折り返し加工を容易に行うことができ、且つ高温特性に優れたランタン酸化物を含んだモリブデン板材の製造方法。

【請求項5】 請求項4に記載されたモリブデン板材の製造方法において、前記製造過程において、MoにLa成分を硝酸ランタン溶液として添加し、水素気流中にて還元処理を施した粉末およびその粉末にMo粉末を乾式混合することによって得られる組成は同じであるが粉末調製の異なる2種類の粉末を接粉させることによって焼結体表面を結晶粒径1～200 μ m以下の微細結晶粒にすることを特徴とするモリブデン板材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高温構造材料および部品材料、とくに発熱体および反射板などの高温炉用材料、セラミックスおよびMIM（金属射出成形）製品などの焼成用敷板などに用いられる高温特性に優れた長大結晶粒組織を有するモリブデン材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】耐熱金属である純Moは、高温構造材料や部品材料に用いられているが、約1000℃以上で使用すると再結晶し等軸粒組織となり高温で変形しやすくなり、室温では耐衝撃性が著しく低下するという性質を備えている。

【0003】したがって、高温炉用反射板や焼成用敷板などに用いるには、高温で変形しにくい（高耐クリープ特性）ことが必要とされている。そのためには、モリブデン材料は、再結晶温度を使用温度以上に高めるか、再結晶しても変形しにくい組織とする必要がある。

【0004】前者の再結晶温度を高める方法として、高再結晶温度のTZM合金（チタン、ジルコニウム、炭素を含むMo合金）があるが、再結晶温度が1400℃程度で低く、再結晶後は等軸粒組織を形成するため、再結晶温度以上では純Moと同様、変形しやすくなる。

【0005】一方、後者の再結晶しても変形しにくい材料にする方法として、Al, Si, Kの組み合わせやL

a₂O₃などの希土類酸化物を添加したMo焼結体に高加工率の塑性加工を施し、再結晶後の組織を加工方向に伸長した長大結晶粒の積層組織とすることで、高温特性の改善がなされている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、長大結晶粒の積層組織からなる板材を室温にて曲げ加工や折り返し加工する際、組織が長大で異方性が大きいと曲げる方向によって割れが発生することがある。

【0007】従って、安価で高品質な製品を供給するためには、室温における曲げ加工や折り返し加工時に発生する割れを無くす必要がある。

【0008】特公昭61-27459号公報、特開昭59-150073号公報、および米国特許第4514234号明細書には、MoにAl, Si, Kの元素のうちの一種又は二種類以上を0.005～0.15重量%含み、加工率85%以上の減面加工を施し、再結晶熱処理を施して長大結晶粒の積層組織にした材料が提案されている。このような長大結晶粒の積層組織を得るためには、Kのドーパ孔の配列状態（大きさ、配列長さ、孔間隔など）が大きく影響することが知られている。

【0009】しかし、Kの添加は焼結体の密度を高めにくく、鍛造や圧延といった塑性加工時の亀裂多発の原因となり、歩留まりや工数の点で工業的には不利となる欠点を有した。

【0010】さらに、Kのドーパ孔は熱間での塑性加工途中の加熱によって移動しやすく、そのためドーパ孔の配列状態を制御しにくく目的の組織が得られにくい。たとえ目的の組織が得られても、組織のばらつきが非常に大きく、高品質な製品を維持しながら製造していくことは非常に困難である。

【0011】そこで、本発明の技術的課題は、高温耐垂下性といった高温特性については、従来と同程度を維持し、且つ室温での曲げ加工や折り返し加工時に発生する割れを無くしたモリブデン板材を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、再結晶後の板材表面の組織を制御することによって、曲げ加工および折り返し加工を容易に行うことができ、且つ高温特性に優れたランタン酸化物を含んだモリブデン板材が得られる。

【0013】また、本発明によれば、前記モリブデン板材において、モリブデン中に含まれるランタン酸化物量は0.1～1重量%以下であることを特徴とするモリブデン板材が得られる。

【0014】また、本発明によれば、前記モリブデン板材において、再結晶させた板材表面の結晶粒のアスペクト比が5以下であることを特徴とするモリブデン板材が得られる。ここで、本発明において用いられるアスペクト比は、結晶粒径の縦横比であり、0にはならない。

【0015】また、本発明によれば、焼結体の表面の組織を内部より微細結晶粒にすることによって、曲げ加工および折り返し加工を容易に行うことができ、且つ高温特性に優れたランタン酸化物を含んだモリブデン板材の製造方法が得られる。

【0016】また、本発明によれば、前記モリブデン板材の製造方法において、前記製造過程において、MoにLa成分を硝酸ランタン溶液として添加し、水素気流中にて還元処理を施した粉末およびその粉末にMo粉末を乾式混合することによって得られる組成は同じであるが粉末調製の異なる2種類の粉末を接粉させることによって焼結体表面を結晶粒径1〜200 μ m以下の微細結晶粒にすることを特徴とするモリブデン板材の製造方法が得られる。

【0017】

【発明の実施の形態】まず、本発明について更に具体的に説明する。

【0018】本発明は高温耐垂下性といった高温特性については、従来と同程度を維持し、且つ室温での曲げ加工や折り返し加工時に発生する割れを無くした材料を提供するものである。

【0019】モリブデン板材において、曲げ加工や折り返し加工時に亀裂が発生するのは、再結晶後の組織が長大で異方性が大きい曲げる方向によって割れが発生することがあるためである。

【0020】したがって、再結晶させた板材の表面を加工し易い組織に制御することによって加工性が向上できる。

【0021】従来においては、MoO₂粉末にMo元素あたり0.1〜1重量%未満のLa元素に相当するLa成分を硝酸ランタン溶液として添加し、乾燥後、水素気流中にて還元処理を施した粉末のみを使用していた。

【0022】しかし、本発明では、従来技術により作製したLa成分を含有するMo粉末と純Mo粉末の両者を乾式混合した粉末を使用して焼結体表面を微細結晶粒（例えば、30 μ m）とした。その結果、この焼結体から作製した板材の再結晶組織を、板材表面が加工方向に僅かに伸長した（ほぼ等軸結晶粒）組織、内部が非常に長大な組織にすることができた。但し、僅かに伸長した結晶粒では従来技術品に比べ高温耐垂下性を損ねることが懸念される。そこで板材の厚みに対して表面組織の占める割合を制御すれば、加工性だけでなく、高温耐垂下性にも優れたMo材が得られることを見出した。

【0023】本発明では、再結晶した板材の表面組織を僅かに伸長した結晶粒組織にすることにより、従来技術品に比べ異方性を少なくすることによって、曲げ加工や折り返し加工時の割れをなくした材料である。且つ、その組織の領域を制御することによって、従来技術品と同程度の高温耐垂下性といった高温特性を維持することができる。

【0024】このように、本発明においては、板材表面が加工しやすい結晶粒組織になっているため、曲げ加工時の割れが無くなり、複雑な形状への加工も可能であり、応用範囲が広がる。

【0025】次に本発明の製造の具体例について説明する。

【0026】（例1）曲げ加工性粉末調製法の異なる下記の2種類の粉末を準備した。

【0027】図1に示すように、第1の材料として、従来技術どおり、MoO₂粉末に、Mo元素あたり1重量%のLa元素に相当するLa成分をLa₂(NO₃)₃溶液として添加し、乾燥後、水素気流中にて還元処理を施した粉末を用意した。

【0028】第2の粉末として、従来技術を用いてMo元素あたり2重量%のLa元素に相当するLa成分を分散させたMo粉末を作製し、その粉末と純Mo粉末を1:1の割合で乾式混合し、La成分を1重量%に調製した粉末を用意した。

【0029】上記の粉末を用いてプレス体を作製する際、幅60mm、長さ110mmの金型を用い、第1の粉末を第2の粉末でサンドイッチするように粉末を充填し、機械プレスによりプレス体を作製した。これらのプレス体を1800℃にて10時間水素雰囲気中で焼結した。

【0030】本発明品の焼結体の第2の粉末で構成された部分の組織を確認したところ、結晶粒径30 μ m程度の微細結晶粒であった。

【0031】ここで、第2の粉末で構成された焼結体部の結晶粒径は1〜200 μ m以下に制御した。ここで結晶粒径の上限を200 μ mとしたのは、これを越えると再結晶後に加工性の良い板材が得られないためであり、下限を1 μ mとしたのは、これ以下の制御が難しいためである。これらの焼結体を熱間・冷間圧延を施し、板厚1.0mmの板材にした。

【0032】比較材として、従来技術によって作製した板材（第1の粉末のみを使用）を用いた。

【0033】これらの板材の再結晶組織は、従来技術によって作製した板材については、全体が長大結晶粒の積層組織になっているのに対し、本発明による板材は、表面が僅かに伸長した結晶粒組織、内部が長大結晶粒の積層組織であった。この時、結晶粒のアスペクト比（結晶粒の長径と短径の比は、この値が大きいほど長大結晶粒である。）は板材表面で3〜5、内部で20であった。

【0034】高温特性の評価として高温耐垂下性を調べた。再結晶板の試験片中央に荷重をかけ、1800℃で10時間（h）水素気流中で保持した後の変形量を測定したところ、本発明品は表面組織の領域を片面150 μ m以下に制御すれば従来材と同様の特性が得られることが判明した。

【0035】また、曲げ加工性の評価には、再結晶処理

した板材を使用し、本発明品は粉末充填段階にて第2の粉末量を調整し、再結晶後の微細結晶粒組織が片面50、100、150 μ mになるものを準備した。

【0036】曲げ試験の試験片は、幅20mm、長さ100mmとし、試験片の長さが圧延方向に対して垂直方向(TD)および平行方向(RD)になるように各板材*

*につき2種類準備した。これらの試験片を支点間距離80mmで支持し、室温90度曲げ試験を行い、割れの発生有無を確認した。結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

| | 微結晶領域の厚さ (片面) | 方向 | 亀裂の有無 |
|-----|------------------|----|-------|
| 本発明 | 50 μ m | TD | 有り |
| | 50 μ m | RD | 無し |
| | 100 μ m | TD | 無し |
| | 100 μ m | RD | 無し |
| | 150 μ m | TD | 無し |
| | 150 μ m | RD | 無し |
| 比較例 | — | TD | 有り |
| | — | RD | 無し |

【0038】従来技術による板材は、圧延方向が試験片の長さに対して垂直のものは割れが確認されたのに対し、本発明による板材は微細結晶粒領域を片面100 μ m及び150 μ mに制御したものについては、割れの発生は確認されなかった。本発明品において、割れの発生が確認された微細結晶粒領域を片側50 μ mに制御した板材に対し、その組織を確認したところ、板材表面において微細結晶粒である部分と長大結晶粒である部分と組織にバラツキがあった。この板材の組織は、プレス体を作製する粉末充填段階での作業性が難しかった為に起こったと考えられ、その長大結晶粒部が割れの起点となったと考えられる。よって作業性を考慮すると、再結晶時の微細結晶粒領域を100～150 μ mに制御すれば、高温特性、且つ曲げ加工性に優れた材料が得られることを見出した。

※【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のモリブデン板材を利用すれば、板材表面が加工しやすい異方性を少なくした結晶粒組織になっているため、曲げ加工時の割れが無くなり、複雑な形状への加工も可能である。従って、応用範囲が広がる。

【図面の簡単な説明】

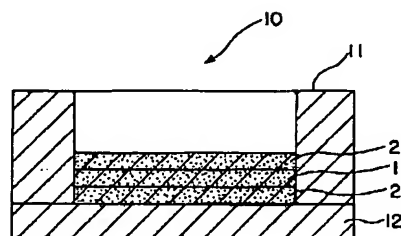
【図1】本発明の実施の形態による粉末充填方法を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 第1の粉末
- 2 第2の粉末
- 10 プレス装置の要部
- 11、12 金型

※30

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K017 AA06 BA04 BB18 DA09 EH04
EH18 EJ01 EK04 FB06
4K018 AA22 AB01 AC03 BA09 BC09
BD10 CA11 HA08 KA70